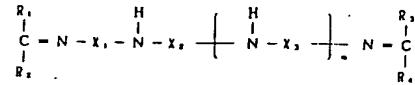


(54) EPOXY RESIN COMPOSITION

(11) 4-1220 (A) (43) 6.1.1992 (19) JP
(21) Appl. No. 2-220572 (22) 21.8.1990 (33) JP (31) 89p.216767 (32) 22.8.1989
(71) KONISHI K.K. (72) NOBUTERU MATSUURA(2)
(51) Int. Cl⁵. C08G59/40, C08G59/50, C08K5/54, C08L63/00, C09J163/00

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition improved in room temperature storage stability and the elasticity of a cured product by mixing an epoxy resin with a specified ketimine derivative, a modified silicone resin and a catalyst for this resin.

CONSTITUTION: A ketimine (a) of the formula [wherein R₁ to R₄ are each H, 1-6C alkyl or (alkyl)phenyl; X₁ to X₃ are each 2-6 C alkylene; and m is 0-1] is reacted with at least 0.5mol. per imino group of component (a), at least one member (b) selected from among styrene oxide, butyl-, allyl-, p-tert-butylphenyl-, p-sec-butylphenyl-, m- or p-cresyl, p-cresyl glycidyl ether, vinylcyclohexane dioxide, etc., under anhydrous conditions to obtain a ketimine derivative (H) in which the imino group of the skeleton of component (a) is reacted with component (b). 10-200 pts.wt. epoxy resin (A) is mixed with 1-100 pts.wt. component B, 100 pts.wt. modified silicone resin (C) and 0.1-10 pts.wt. catalyst (D) for component C.



(54) ROOM-TEMPERATURE CURABLE COMPOSITION

(11) 4-1222 (A) (43) 6.1.1992 (19) JP
(21) Appl. No. 2-104251 (22) 18.4.1990
(71) SEKISUI CHEM CO LTD (72) YASUO IKETANI(1)
(51) Int. Cl^s. C08G59/68, C08L63/00, C08L71/02//C08G65/32

PURPOSE: To obtain the title two-pack room-temperature rapid-curing composition which scarcely undergoes any change in its curing time when the respective packs are left standing for a long time by using specified amounts of a specified organic polymer, a specified curing catalyst therefor, a specified epoxy resin and a curing catalyst therefor.

CONSTITUTION: 100 pts. wt. reactive silylated polymer having a structure derived by bonding a silyl group having 1-3 methoxy groups to each end of polyoxypropylene (e.g. Silyl 5B25, a product of Kanegafuchi Chemical Industry), 0.01-5 pts.wt. compound of the formula: $RaSnCl_{4-a}$ (wherein R is a 1-20C monovalent hydrocarbon group; and a is 2-3) as a curing catalyst for this polymer, 1-100 pts. wt. epoxy resin (e.g. Epikote 828, a product of Yuka-Shell Epoxy) and 1-10 pts.wt. epoxy curing catalyst (e.g. tert. amine) are used.

(54) POLYARYLATE, ITS PREPARATION, AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(11) 4-1223 (A) (43) 6.1.1992 (19) JP
(21) Appl. No. 2-104259 (22) 18.4.1990
(71) KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD (72) SHIGEMI MATSUMOTO (4)
(51) Int. Cl^s. C08G63/20, C08L67/00, C08L77/00

PURPOSE: To obtain a polyarylate excelling in impact resistance, chemical resistance and moldability and having a high distortion temperature by selecting a polyarylate comprising specified acid component units and specified phenol component units and having a specified molecular weight.

CONSTITUTION: A polarylate comprising acid component units comprising units (A) derived from a compound having at least one acid halide group, an acid anhydride group and/or a carboxyl group (e.g. trimellitic anhydride chloride) and units (B) derived from an aromatic dicarboxylic acid compound (e.g. isophthaloyl chloride) and phenol component units comprising units (C) derived from a bisphenol compound (e.g. 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)ethane) and units (D) derived from a mono-functional phenol compound (e.g. p-t-butylphenol) and having an acid component unit to phenol component unit molar ratio of 1.0/1.05-1.05/1, a B to A molar ratio of 99.9/0.1-90/10, a C to D molar ratio of 100/0-90/10 and a weight-average molecular weight (in terms of PS) of 10000-100000 is selected.

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-1220

⑬ Int. Cl.

C 08 G 59/40
59/50
C 08 K 5/54
C 08 L 63/00
C 09 J 163/00

識別記号

NHX
NJA
NLC
NKB
JFL

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
7167-4 J
8416-4 J
8416-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月6日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑯ 特願 平2-220572

⑯ 出願 平2(1990)8月21日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)8月22日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 平1-216767

⑯ 発明者 松浦 信輝 大阪府寝屋川市成田東町20-18

⑯ 発明者 伊藤 保雄 東京都北区浮間2-2-1, 205

⑯ 発明者 小林 敏勝 兵庫県芦屋市緑町8-10

⑯ 出願人 コニシ株式会社 大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

⑯ 代理人 弁理士 尾関 弘

明細書

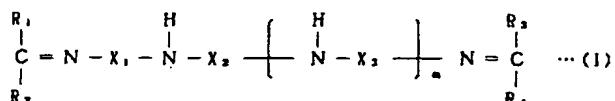
1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (1) エポキシ樹脂

(a) 下記一般式



(但し式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一または異なる水素、 炭素数1～6のアルキル基、 またはアルキル基を有しまたは有しないフェニル基、 X_1 、 X_2 及び X_3 は同一または相違なる炭素数2～6のアルキレン基を示し、 m は0～1の整数である)

で表されるケチミンであって、 且つその骨格中のイミノ基がスチレンオキサイド、 プチルグリシジルエーテル、 アリルグリシジルエーテル、 P-tert- ブチルフェニルグリシジルエーテル、 P-sec- ブチルフェニルグリシジルエーテル、 m 、

p- クレジルグリシジルエーテル、 P- クレジルグリシジルエーテル、 ビニルシクロヘキサンジオキサイド、 バーサチック酸グリシジルエステル、 カルダノール変性グリシジルエーテル、 ダイマー酸グリシジルエステル、 1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、 レゾルシノールジグリシジルエーテル、 エチレングリコールジグリシジルエーテル、 プロピレングリコールジグリシジルエーテル、 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオベンチルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種と反応したもの

(b) 変性シリコーン樹脂、 及び

(c) 変性シリコーン樹脂用触媒

を含有して成るエポキシ樹脂組成物。

(2) (*) シラン化合物が更に含有されて成る請求項 (1) に記載のエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はエポキシ樹脂組成物に関し、 更に詳し

くは一液系のエポキシ樹脂組成物に關し、その目的とする所は常温で貯蔵安定性に優れ、接着力に優れ、しかも硬化後の硬化物が優れた剪力性を有する一液系エポキシ樹脂組成物を提供せんとする事である。

〔従来の技術〕

周知の通りエポキシ樹脂は各種特性に優れ、就中特に接着力が大きいために接着剤をはじめ、その他塗料、柱型材料、含浸材料、シール材等各種の分野に於いて広く使用されている。しかし乍らこのエポキシ樹脂は、所謂主剤と硬化剤とから成る二液系のものが大半であり、主剤と硬化剤とを予め混合した一液系のものでは、容易に硬化反応が生じ、混合した後長時間放置（未使用）しておくことが出来ず、可使用時間が極めて短いという欠点がある。また硬化物はおおむね硬く、剪力性に乏しいという難点が指摘され、その用途を制限している。

可使用時間を長くする対策として色々の方法例えれば潜在性硬化剤を用いる方法、酸またはアクリロ

ニトリルを硬化剤であるアミンに付加する方法等が知られているが、有効な方法は少なく、実用上未だ満足すべき状態には至っていない。剪力性を改善する方法として、例えばウレタン変性エポキシ樹脂やエポキシ樹脂と液状アクリロニトリルブタジエン共重合体やポリサルファイド等を併用する方法が開発されているが、これらは二液系のものであり、一液系のものではない。

〔発明が解決しようとする課題〕

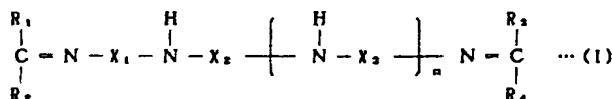
従って本発明が解決しようとする課題は常温での貯蔵安定性に優れ、剪力性の優れた硬化物を与える一液系エポキシ樹脂を新たに開発することである。

〔課題を解決するための手段〕

この課題は、

(イ) エポキシ樹脂

(ロ) 下記一般式



〔但し式中 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一または異なる水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、またはアルキル基を有しまたは有しないフェニル基、 X_1 、 X_2 及び X_3 は同一または相違なる炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を示し、 m は 0 ~ 1 の整数である。〕

で表されるケチミンであって、且つその骨格中のイミノ基がステレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル及びアリルグリシジルエーテル、P-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、P-sec-c-ブチルフェニルグリシジルエーテル、o,p,-クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペン

チルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも 1 種と反応したもの

(ア) 変性シリコーン樹脂、及び

(イ) 変性シリコーン樹脂用触媒

を含有して成るエポキシ樹脂組成物。

または上記 (イ) ~ (ニ) の成分に更に

(ホ) シラン化合物、

を含有して成るエポキシ樹脂組成物となすことによつて解決される。

〔発明の作用並びに構成〕

本発明者の研究に依ると、上記 (イ) ~ (ニ) の各成分、就中上記 (ロ) で表される一般式 (1) のケチミンのイミノ基を上記特定の成分と反応させて得たケチミン誘導体を使用することにより、一液系でありながら極めて貯蔵安定性に優れ、また得られた硬化物が優れた剪力性を有することが見出された。また同じく、更にこれに上記 (ホ) のシラン化合物を併用するときは特に接着強度が大きく向上することが見出された。本発明はこれらの新しい知見に基づいて完成されている。

本発明に於いて使用される (イ) 成分たるエポキシ樹脂としては、通常のエポキシ樹脂が広い範囲で適宜に使用され、その具体例としては例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等とエピクロールヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等やこれらを水添化したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントインなどをエポキシ化した合壁型エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいは、NBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂等があげられる。

本発明に於いて使用される一般式(I)で表されるケチミンとしては、例えば2,5,8-トリアザ-1,8-ノナジエン、2,10-ジメチル-3,6,9-トリアザ-2,9-ウンデカジエン、2,10-ジフェニール-3,6,9-トリアザ-2,9-ウンデカジエン、3,11-ジメチル-4,7,10-トリアザ-3,10-トリデカジエン、

11-ジエチル-4,7,10-トリアザ-3,10-トリデカジエン、2,4,12,14-テトラメチル-5,8,11-トリアザ-4,11-ベンタデカジエン、2,4,20,22-テトラメチル-5,12,19-トリアザ-4,19-トリエイコサジエン、2,4,15,17-テトラメチル-5,8,11,14-テトラアザ-4,14-オクタデカジエンが好ましいものとして例示出来る。またこれと反応させるべき成分としてはスチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル及びアリル(脂肪族)グリシジルエーテル、P-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、P-sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、n,p,-クレジルグリシジルエーテル、P-クレジルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンジオキサイド、バーサチック酸グリシジルエステル、カルダノール変性グリシジルエーテル、ダイマー酸グリシジルエステル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル及びネオペン

チルグリコールジグリシジルエーテルの少なくとも1種であり、特にスチレンオキサイドが好ましい。これら反応させるべき成分は前記一般式(I)で表されるケチミン中のイミノ基と反応するが、該式中mが1の場合には2つのイミノ基のいずれか又は双方と反応しても良い。反応方法としてはこれ等両成分が反応しうる方法がいずれも適用出来、その代表的な方法を例示すると次の通りである。即ち前記ケチミン中のイミノ基1ヶに対し前記成分0.5モル以上好ましくは1モル以上、で混合することが望ましい。ケチミンは水分に敏感があるので、この反応は無水条件下で実施される。特に加熱する必要はないが、150℃で1~2時間加熱してもよい。配合の割合は少なくともケチミンのイミノ基が50%以上好ましくは80%以上、特に好ましくは100%反応する割合である。両両成分のうちの1種が未反応若干残存していてもかまわない。

本発明に於いて使用される (ハ) 成分たる変性シリコーン樹脂としては、一般式、



(式中、R₄は炭素数1~12の1価の炭化水素基、R₅は炭素数1~6の1価の炭化水素基、nは0~2の整数である)

で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル共重合体をいう。

具体例としては、ポリ(メチルジメトキシシリルエーテル)等が例示され、市販のものが使用できる。これらのポリエーテル重合体は一種類のみを使用してもよいし、二種類以上を混合して使用してもよい。

本発明に於いて使用される (ニ) 成分たる変性シリコーン樹脂用触媒は上記変性シリコーン樹脂を硬化せしめるための触媒であって、この作用を有するものであれば使用出来、その具体例としては、オクチル酸錫、ステアリン酸錫、ナフテン酸鉄、オクチル酸鉛などの金属有機カルボン酸塩、ジーカーブチル錫ジーラウレート、ジーナーブ

チル錫-ジーラウレート、ジーカーブチル錫-ジーフタレートなどの有機錫、アルキルチタン酸塩などが単独もしくは混合して使用できる。

これ等(イ)～(ニ)の各成分の使用割合は(ハ)成分100重量部に対し、(イ)成分10～200、好ましくは20～100重量部、特に好ましくは35～100重量部、(ロ)成分1～100、好ましくは2～40重量部、(ニ)成分0.1～10、好ましくは6重量部以下である。

(ロ)成分たるケチミン誘導体は主にエポキシ樹脂の硬化剤として作用し、特に上記特定の成分と反応したもので、エポキシ樹脂と反応すべきアミノ基がなくなるかまたは減少しているため、その貯蔵安定性に大きく貢献する。ケチミン誘導体の使用量が上記所定量に達しない場合は硬化速度が遅くなる傾向を有し、また所定量よりも多くなると可使時間が短くなる傾向を示す。

(ハ)成分たる変性シリコーン樹脂は、主に硬化後の硬化物の弾力性付与及び接着性付与に関連し、変性シリコーン樹脂用触媒の存在下に空気中

(ホ)成分は主に接着性向上の目的で使用され、通常エポキシシラン、又は(及び)これとアミノシランとの反応物がエポキシ樹脂100重量部に対し1～10重量部使用される。

本発明に於いては更に必要に応じこの種分野に於いて從来から使用されて来たその他の各種添加剤が使用され、更に具体的には、老化防止剤、充填剤、着色剤、可塑剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤等が配合出来る。

本発明の一液系エポキシ樹脂組成物を調製する方法は上記(イ)～(ニ)または(イ)～(ホ)、更には脱水剤やその他の添加剤を均一に混合出来る方法であればいかなる方法でも良い。調製後は適宜密封容器に入れて保存する。

本発明の組成物はエポキシ樹脂が從来から使用されて来た用途いずれの用途にも広く使用出来、特に接着剤、シール剤に好適なばかりでなく、その他床材、ライニング材、塗料、封止材等の用途にも有効に使用される。

〔実施例〕

の水分により硬化する。この(ハ)成分の使用量が上記所定の値に達しない場合には弾力性が不充分となり、また多くなると接着性が低下する傾向がある。

本発明に於いては上記(イ)～(ニ)の各成分の他に更に脱水剤を使用することが好ましい。脱水剤は主にケチミンが水によって分解し、エポキシ樹脂と反応してしまうこと、あるいは変性シリコーン樹脂が保存中に水と反応して硬化してしまうことを未然に防止するために使用され、このような脱水作用のあるものが広く有効に使用されるが、通常ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン、アーメタクリロキシプロリルトリメトキシシランの様なアクリルシラン、アセチルアセトン、オルソギ酸エステル等が好ましいものとして使用され、その使用量は変性シリコーン樹脂100重量部に対し、1～10重量部程度である。

本発明に於いては必要に応じ更に(ホ)成分たるシラン化合物を併用することが出来る。この

以下に実施例をあげて本発明を更に詳しく説明する。

実施例1～6及び比較例1

下記第1表に示す所定の各成分を所定量配合し、一液系エポキシ樹脂組成物を調製した。数値はいずれも重量部を示す。得られた組成物についてその物性を測定した。この結果を第1表に併記した。

第1表

| | 実験例 | | | | | | 比較例 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 変性シリコーン樹脂 変性シリコーン樹脂用触媒 エボキシ樹脂 ケチミン-1 ケチミン-2 ケチミン-3 ビニルトリメトキシシラン シラン化合物 無機充填材 | 100 2 35 10 5 2 150 |
| 20°C、 65% RH 7日 | 引張強さ (kgf/cm) | 20 | 20 | 21 | 19 | 18 | 15 |
| | 伸び (%) | 110 | 130 | 120 | 190 | 175 | 245 |
| 20°C、 65% RH 28日 | 引張強さ (kgf/cm) | 22 | 21 | 21 | 18 | 19 | 22 |
| | 伸び (%) | 100 | 120 | 110 | 200 | 130 | 205 |
| 炉内安定性 | 20°C × 7日 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 20°C × 28日 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 50°C × 7日 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| | 50°C × 28日 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

ケチミン-1

2,4,12,14-テトラメチル-5,8,11-トリアザ-4,11-ペンタデカジエン 1モルとステレンオキサイド 1モルを150°C × 2時間加熱反応させたもの。

ケチミン-2

ケチミン1のステレンオキサイドに変えてブチルグリシジルエーテルを反応させたもの。

ケチミン-3

ケチミン1のステレンオキサイドに変えてアリルグリシジルエーテルを反応させたもの。

ケチミン-4

ケチミン1に於いてステレンオキサイドを全く使用せず、未反応のもの。

製法

実験例1

変性シリコーン樹脂（協和化学工業製、商品名M S ポリマー 20A）100部、エボキシ樹脂（油化シエルエボキシ4、商品名エピコート828）35部、炭酸カルシウム130部、酸化チタン20部を減圧下で攪拌混合する。そこへケチ

ミン-1 10部、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、商品名NUCシリコーンA171）5部、シラン化合物としてエボキシシラン（信越化学製、商品名KBM403）2部加え、減圧攪拌して本発明の組成物を製造した。

実施例2～6

ケチミンの種類を対応する各ケチミンにした以外は実施例1と同様に製造した。

比較例1

ケチミンの種類を対応するケチミンにした以外は実施例1と同様に製造した。

但し第1表の各特性は次の方法で認定したものである。

物理物性

上記組成物を厚さ2mmになる様に20°C、65%RHの雰囲気中に7日及び28日間放置し、JIS K6301に従じ2号ダンベルを用いて引張強さ及び伸びを

測定した。

貯蔵安定性

上記組成物をカートリッジに充填密栓して20℃
×7日、28日又は50℃×7日、28日間放置の後に、
組成物の粘度を観察した。判定基準は次の通りと
した。

◎…変化なし

○…わずかに増粘

△…増粘大

×…ゲル化

実施例7~11

実施例1に於いて使用したケチミン-1に代え
て、対応するケチミンを各々使用し、第2表の配
合割合で実施例1と同様に組成物を調製した。こ
れら各組成物について第1表と同様にその特性を
測定した。この結果を第2表に併記する。

第2表

| | 実施例 | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|
| | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | |
| 変性シリコーン樹脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| 変性シリコーン樹脂用触媒 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| エポキシ樹脂 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | |
| ケチミン(種類) | ケチミン-1 | ケチミン-2 | ケチミン-3 | ケチミン-5 | ケチミン-6 | ケチミン-7 | ケチミン-8 | ケチミン-9 | |
| ケチミン(量) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | |
| ビニルトリメトキシシラン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| シラン化合物 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| 無機充填材 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | |
| ダンベル物性 | | | | | | | | | |
| 20℃、 65% RH 7日 | 引張強さ (kgf/cm) | 19 | 18 | 15 | 18 | 17 | 19 | 20 | 22 |
| | 伸び (%) | 190 | 175 | 245 | 305 | 220 | 245 | 215 | 150 |
| 20℃、 65% RH 28日 | 引張強さ (kgf/cm) | 21 | 18 | 19 | 17 | 19 | 21 | 24 | 24 |
| | 伸び (%) | 200 | 130 | 205 | 290 | 220 | 195 | 190 | 140 |
| 貯 蔵 安 定 性 | 20℃×7日 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | 20℃×28日 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | 50℃×7日 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | |
| | 50℃×28日 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

第2表に於いて使用したケチミン-5～ケチミン-9は各々次のようにして製造したものである。

ケチミン-1のステレンオキサイドに代えて各々次の化合物を用い、その他はケチミン-1の場合と同様に処理したもの。

ケチミン-5 … P-ter-ブチルフェニルグリシジルエーテル

ケチミン-6 … P-sec-ブチルグリシジルエーテル

ケチミン-7 … p,p-クレジルグリシジルエーテル

ケチミン-8 … P-クレジルグリシジルエーテル

ケチミン-9 … ピニルシクロヘキサンジオキサイド

定した。この結果を第3表に示す。但し実施例12及び13は反応すべき成分が2官能のエポキシ樹脂を用いた場合を示す。また実施例14及び15は本発明で使用する一般式(I)で表されるケチミン中mが1の場合(即ちイミノ基が一般式中2つある場合)にその夫々の2つのイミノ基を反応すべき成分でいずれも反応せしめた場合を示す。

実施例12～15

実施例1に於いて使用したケチミン-1に代えて、対応するケチミンを各々使用し、第3表の配合割合で実施例1と同様に組成物を調製した。これら組成物について第1表と同様にその特性を測

第3表

| | 実施例 | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | 4 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 液体シリコーン樹脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 液体シリコーン樹脂用触媒 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| エポキシ樹脂 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| ケチミン(種類) | ケチミン-1 | ケチミン-10 | ケチミン-11 | ケチミン-12 | ケチミン-13 |
| ケチミン(量) | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 |
| ビニルトリメトキシシラン | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| シラン化合物 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| 無機充填材 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ダンベル物性 | | | | | |
| 20℃、 65% RH 7日 | 引張強さ (kgf/cm ²) | 19 | 20 | 20 | 12 |
| | 伸び (%) | 190 | 170 | 170 | 260 |
| 20℃、 65% RH 28日 | 引張強さ (kgf/cm ²) | 21 | 22 | 23 | 18 |
| | 伸び (%) | 200 | 150 | 180 | 240 |
| 貯 藏 安 定 性 | 20℃×7日 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 20℃×28日 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 50℃×7日 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 50℃×28日 | ○ | ○ | ○ | △ |

第3表に於いて使用したケチミンは以下の通りである。

ケチミン-10及び11

ケチミン-1のスチレンオキサイドに代えて夫々1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル(ケチミン-10)及びレゾルシノールジグリシジルエーテル(ケチミン-11)を使用し、その他はケチミン-1と同様に処理したもの。

ケチミン-12

2,4,15,17-テトラメチル-5,8,11,14-テトラアザ-4,14-オクタデカジエンの1モルとスチレンオキサイド2モルとを150°C × 2時間加熱反応させたもの。

ケチミン-13

ケチミン-12のスチレンオキサイド2モルに代えてフェニルグリシジルエーテル2モルを使用し、その他はケチミン-12と同様に処理したもの。

実施例16~19及び比較例2

実施例1に於いて使用したケチミン-1に代えて、対応するケチミンを各々使用し、第4表の配

合割合で実施例1と同様に組成物を調製した。これら組成物について第1表と同様にその特性を測定した。この結果を第4表に示す。但しこの例は、ケチミン中のイミノ基1個に対し、反応さすべき成分の量を種々変化させた場合である。

第4表

| | 比較例 | 実施例 | | | |
|------------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | | 2 | 16 | 17 | 18 |
| 変性シリコーン樹脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 変性シリコーン樹脂用触媒 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| エボキシ樹脂 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| ケチミン-4(種類) | ケチミン-4 | ケチミン-14 | ケチミン-15 | ケチミン-16 | ケチミン-17 |
| ケチミン(量) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ビニルトリメトキシシラン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| シラン化合物 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 無機充填材 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ダンベル物性 | | | | | |
| 20°C、 65% RH 7日 | 引張強さ (kgf/cm ²) | 21 | 18 | 20 | 17 |
| | 伸び (%) | 120 | 148 | 165 | 175 |
| 20°C、 65% RH 28日 | 引張強さ (kgf/cm ²) | 22 | 21 | 19 | 19 |
| | 伸び (%) | 115 | 155 | 140 | 150 |
| 貯 藏 安 定 性 | 20°C × 7日 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 20°C × 28日 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 50°C × 7日 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 50°C × 28日 | △~× | ○ | ○ | ○ |

〈使用したケチミン〉

ケチミン-1に於いてステレンオキサイドの使用量を下記の通り変え、その他はケチミン-1と同様に処理したもの。

ケチミン-14…ステレンオキサイド 0.5 モル

ケチミン-15…ステレンオキサイド 0.8 モル

ケチミン-16…ステレンオキサイド 0.9 モル

ケチミン-17…ステレンオキサイド 1.2 モル

実施例 20～25

実施例 1 に於いて各種成分の配合量を第5表に示す配合例とし、その他は実施例 1 と同様に処理して各組成物を調製した。但し、この例はケチミンの量を種々変えて配合した例を示している。同様にこれらの組成物について特性を測定した。この結果を第5表に示す。

第 5 表

| | 実施例 | | | | | |
|-----------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
| 変性シリコーン樹脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 変性シリコーン樹脂用触媒 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| エボキシ樹脂 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 200 |
| ケミカル | 1 | 2 | 6 | 12 | 24 | 40 |
| ビニルトリメトキシシラン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| シラン化合物 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 無機充填材 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| ダンベル物性 | | | | | | |
| 20℃、 65% RH 7日 | 引張強さ (kgf/cm) | 16 | 16 | 18 | 18 | 12 |
| | 伸び (%) | 363 | 333 | 160 | 210 | 170 |
| 20℃、 65% RH 28日 | 引張強さ (kgf/cm) | 18 | 18 | 19 | 20 | 16 |
| | 伸び (%) | 378 | 295 | 180 | 180 | 140 |
| 貯 藏 安 定 性 | 20℃ × 7日 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 20℃ × 28日 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 50℃ × 7日 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 50℃ × 28日 | ○ | ○ | ○ | △ | △ |

上記実施例1～25で得られた各組成物についてその接着性を測定した。この結果を第6表に示す。但しその測定方法は以下の通りである。

接着性

上記組成物をモルタル片、スレート板、ガラス、アクリル板上に50×20×2 mmに均一に塗布し、20℃、65%RHで7日間放置した後に硬化した組成物を手で剝がして評価した。判定基準は次の通りとした。

○…硬化した組成物の凝聚破壊となったもの

×…接着体の界面で破壊したもの

第6表

| | | モルタル | スレート | ガラス | アクリル板 |
|-------------|---|------|------|-----|-------|
| 実 施 例 | 1 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 2 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 3 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 4 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 5 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 6 | ○ | ○ | ○ | ○ |

| | | モルタル | スレート | ガラス | アクリル板 |
|-------------|----|------|------|-----|-------|
| | 7 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 8 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 9 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 10 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 11 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 12 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実 施 例 | 13 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 14 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 15 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 16 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 17 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 18 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 19 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 20 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 21 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 22 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 23 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 24 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 25 | ○ | ○ | ○ | ○ |

〔発明の効果〕

本発明組成物は常温での貯蔵安定性が優れ、また得られた硬化物の弾力性も優れており、しかも接着性も優れたものである。従ってこれ等の特性を生かし各種の分野、特に接着剤、シール剤、床材、ライニング材、塗料、封止材に有効に使用される。

(以上)

特許出願人 コニシ株式会社
代理人 弁理士 尾関 弘

